

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月25日
Date of Application:

出願番号 特願2002-374145
Application Number:

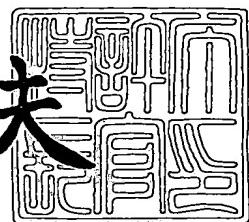
[ST. 10/C] : [JP2002-374145]

出願人 住友金属工業株式会社
Applicant(s):

2003年12月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 50040M0082
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C22F 1/10
【発明の名称】 ニッケル基合金およびその製造方法
【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 神崎 学

【特許出願人】

【識別番号】 000002118
【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103481

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 道雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083585

【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9711249

【包括委任状番号】 9710230

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ニッケル基合金およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、C:0.01~0.04%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上の結晶組織を有することを特徴とするニッケル基合金。

【請求項2】

質量%で、C:0.01~0.04%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなる合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率で60%以上とすることを特徴とするニッケル基合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材およびボルト等の構成部品に使用される、耐食性に優れたニッケル基合金（以下、「Ni基合金」という）およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

原子力発電所、または化学プラントで使用される配管や構造材および構成部品には、耐食性に優れたAlloy 690 (60Ni-30Cr) 等のNi基合金が使用されている。これらの材料の腐食事例の代表的なものとして、粒界応力腐食割れ (Intergranular Stress Corrosion Cracking: IGSCC) があり、IGSCCの発生防止は、Ni基合金の安全性確保の観点から重要である。

【0003】

Ni 基合金や高Ni 含有鋼の耐食性を向上させる方法として、耐食性に優れた元素を添加することによる成分設計による手法の他に、粒界を強化するため粒界に発生するCr 欠乏層をなくすための熱処理を施したり、または粒界にCr 炭化物を析出させるための熱処理を施す等の製造技術における対策が講じられている。

【0004】

例えば、特許文献1では、オーステナイトステンレス合金を対象として、IGSCCに対する耐性を改良するために、冷間加工工程およびアニール工程を制御することにより、“特別の”粒界部分を増加させ、強化された耐粒界腐食性を示すような熱機械的処理が行われている。この処理では、対応粒界の比率を60%以上に増加させることで、耐食性を向上させるようにしている。

【0005】

ここで、対応粒界とは規則的な配列構造を有し、結晶粒界を挟んだ隣り合う結晶粒の片方を結晶軸の周りに回転したときに格子点の一部が隣の結晶粒の格子点と位置する粒界である。そして、粒界での構造の整合性がよく、粒界蓄積エネルギーが一般的な粒界に比べて小さく、その典型例が双晶粒界である。

【0006】

また、隣り合う結晶粒の方位差が小さい粒界（通常、粒界方位差が15度以下）は、低角粒界といわれる。そして、上記対応粒界および低角粒界以外の粒界はランダム粒界と呼ばれる。

【0007】

特許文献1に記載のオーステナイトステンレス合金では、その対応粒界のほとんどは双晶粒界となるが、通常の合金組織においては双晶粒界だけで結晶粒を構成することは少なく、周囲をランダム粒界に囲まれる。対応粒界は、表面に存在する粒界の腐食抑制に対しては有効であっても、応力腐食割れがランダム粒界を優先して進展する場合に、亀裂進展の抑制に十分ではない。

【0008】

このため、特許文献1で提案された処理方法によって、十分に耐IGSCC性

が確保できるとは言えない。さらに、特許文献1では、低角粒界が合金の耐食性に及ぼす影響について何ら開示されていない。

【0009】

一方、特許文献2では、結晶粒界の態様を表す指標として低角粒界に着目し、低角粒界耐性を有する、航空機ガスタービン・エンジンの高熱部材、特に回転ブレードに有用な、単結晶製品として鋳造可能なニッケル基-超合金に関する発明が記載されている。

【0010】

しかしながら、特許文献2での低角粒界に関する知見は、低角粒界には秩序があり、高角粒界よりも低い表面エネルギーを有し、さらに、高角粒界に比べて機械的、化学的性質に及ぼす効果が少なく、高角粒界に比べて好ましいとするに留まっている。このため、結晶粒界における低角粒界がNi基合金の特性に及ぼす、具体的な作用および効果について不明確である。

【0011】

さらに、特許文献3では、結晶粒界の指標として高角粒界を取り上げて、その粒界割合を規定している。具体的には、オーステナイト系ステンレス鋼薄板の結晶組織を全結晶粒界に占める高角度結晶粒界の割合が85%を超えるように制御し、薄板の表面品質を高めることにしている。

【0012】

ところが、特許文献3に開示されるオーステナイト系ステンレス鋼薄板は、建築物の内装材や、家庭用機器の素材として使用されるステンレス鋼であって、需要者側から表面の平滑度や光沢等が問題とされることから、表面品質の点で、特に、ローピングと呼ばれる肌荒れの発生を防止しようとするものである。したがって、特許文献3が対象とするのは、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材および構成部品に使用され、耐食性、特に耐IGSCC性に優れた合金ではない。

【0013】

【特許文献1】

特許第2983289号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 2】

特開平5-59473号公報（3頁～4頁）

【特許文献 3】

特開2002-1495号公報（【特許請求の範囲】）

【発明が解決しようとする課題】

前述の通り、特許文献1で提案された処理方法では、対応粒界が表面に存在する粒界の腐食抑制に対しては有効であることから、対応粒界の比率を増加させることによって耐食性を向上させることができるが、応力腐食割れがランダム粒界を優先して進展する場合に、十分に耐IGSCC性が確保できるとは言えない。さらに、結晶粒界の耐食性について低角粒界に関する知見は開示されていない。

【0014】

また、特許文献2および3では、結晶粒界の態様を表す指標として高角粒界および低角粒界に関する知見が開示されているが、特許文献2では具体的にどのような特性が得られるのか記載されておらず、さらに、特許文献3では耐食性に優れた配管、構造材および構成部品を対象とするものではない。

本発明は、上述した結晶粒界の態様改善に関するものであり、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材およびボルト等の構成部品に使用される、耐食性、特に耐IGSCC性に優れたNi基合金およびその製造方法を提供することを目的にするものである。

【0015】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記の課題を解決するため、Ni基合金について応力腐食割れ(SCC)試験による耐食性の評価結果と結晶粒界の態様改善との関係を詳細に検討を行った。その結果、結晶粒界における低角粒界の比率と耐応力腐食割れ性とは相関関係があり、低角粒界の比率を増加させることによって、耐IGSCC性を向上できることを明らかにした。

【0016】

本発明は、上記により完成されたものであり、下記(1)のNi基合金、および(2)のNi基合金の製造方法を要旨としている。

(1) 質量%で、C : 0.01~0.04%、Si : 0.05~1%、Mn : 0.05~1%、P : 0.015%以下、S : 0.015%以下、Cr : 25~35%、Ni : 40~70%、Al : 0.5%以下およびTi : 0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上である結晶組織を有することを特徴とするニッケル基合金である。

(2) 質量%で、C : 0.01~0.04%、Si : 0.05~1%、Mn : 0.05~1%、P : 0.015%以下、S : 0.015%以下、Cr : 25~35%、Ni : 40~70%、Al : 0.5%以下およびTi : 0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなる合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率Rdで60%以上とすることを特徴とするニッケル基合金の製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】

上記に規定した本発明の内容を、化学組成、結晶組織および製造方法に区分して説明する。

1. 化学組成（以下、%は質量%を示す）

C : 0.01~0.04%

Cは、強度を確保するのに必要な元素である。その含有量が0.01%未満であると、合金の強度が不十分である。一方、含有量が0.04%を超えると、結晶中のCr炭化物が粗大化し、耐応力腐食割れ性が低下する。したがって、Cの含有量は、0.01~0.04%とした。

【0018】

Si : 0.05~1%

Siは、脱酸剤として使用される元素である。また、SiはCr炭化物の固溶下限温度を下げる作用があり、固溶C量を確保するのに有効である。これらの効果を得るには0.05%以上の含有が必要であるが、1%を超えて含有させると、溶接性が悪化するとともに、清浄度が低下する。このため、Siの含有量は0.05~1%とした。

【0019】

Mn : 0. 05 ~ 1 %

Mnは、不純物であるSをMnSとして固定し、熱間加工性を確保すると同時に、脱酸剤として有効な元素である。合金の熱間加工性を確保するには、0. 05 %以上の含有が必要であるが、1 %を超えて過剰に含有させると、合金の清浄度が低下する。したがって、Mnの含有量は0. 05 ~ 1 %とした。

【0020】

P, S : 0. 015 %以下

PおよびSは、通常の製銑および製鋼工程において銑鉄やスクラップから不可避的に混入してくる不純物元素であり、含有量が0. 015 %を超えると、耐食性に悪影響を及ぼす。このため、PおよびSの含有量は、いずれも0. 015 %以下とした。

【0021】

Cr : 25 ~ 35 %

Crは、合金の耐食性を維持するために必要な元素である。その含有率が25 %未満では要求される耐食性が確保できない。一方、その含有量が35 %を超えると、熱間加工性が著しく悪化する。したがって、Crの含有量は25 ~ 35 %とした。さらに望ましい含有量は、25 ~ 31 %である。

【0022】

Ni : 40 ~ 70 %

Niは、合金が耐食性を確保するのに有効な元素である。特に、耐酸性および塩素イオン含有高温水中における耐粒界応力腐食割れ性を向上させるのに顕著な作用を發揮する。この効果を得るには、40 %以上含有させる必要がある。一方、含有量の上限は、Cr、Mn、Si等の他元素の含有量から70 %となる。したがって、Niの含有量は40 ~ 70 %であり、さらに50 ~ 70 %とするのが望ましい。

【0023】

Al : 0. 5 %以下

Alは、前記Siと同様に、脱酸剤として作用する元素である。本発明では、脱酸剤としてSiを添加するので、Alは無添加でもよい。Alを脱酸剤として

添加する場合には、その含有量が0.5%を超えると、合金の清浄度を低下させる。このため、Alの含有量は0.5%以下とした。

【0024】

Ti : 0.01 ~ 0.4%

Tiは、合金の強度を高め、熱間加工性を向上させる作用がある。これらの効果を得るには、0.01%以上の含有が必要である。一方、その含有量が0.5%を超えると、TiNの形成によって強度を高める効果が飽和する。このため、Tiの含有量は0.01 ~ 0.5%とした。

2. 結晶組織

本発明では結晶粒界の態様を表す指標として低角粒界に着目し、対象とする結晶組織を結晶粒界における低角粒界比率で規定している。この低角粒界比率(%)は、下記(a)式によって算出される。

【0025】

$$\text{低角粒界比率} = (\text{低角粒界長さ}) / (\text{全粒界長さ} - \text{対応粒界長さ}) \times 100 \quad \dots \text{(a)}$$

上記(a)式において、低角粒界は粒界方位差5度以上15度以下の方位差を有するものとしている。本発明では、方位差の測定誤差を考慮し、低角粒界を規定する角度範囲の下限を5度とした。

【0026】

また、対応粒界は、前述の通り、結晶粒界を挟んだ隣り合う結晶粒の片方を結晶軸の周りに回転したときに格子点の一部が隣の結晶粒の格子点と位置して、両結晶に共通する副格子を有する粒界である。そして、共通する副格子を形成する原子数の逆数をΣ値と呼び、Σ値が小さいほど、エネルギーも小さいとされる。上記(a)式では、対応粒界をΣ値が29以下のものとしている。

【0027】

以下に、低角粒界長さ、対応粒界長さおよび全粒界長さの算出方法について説明する。まず、供試サンプルの表面に電子線を入射して、電子線と結晶との相互作用で非弾性散乱による菊池パターンを形成させ、その菊池パターンを処理、解析することによって、電子線が当てられた結晶粒の結晶方位を求める。

【0028】

図1は、結晶粒の結晶方位を測定した結晶組織を示すイメージ図である。供試サンプルの表面を電子線で点状にスキャンし、それらの結果を合算すると、図1に示す結晶組織を示すイメージ図が得られる。

【0029】

次に、粒界を挟んだ隣り合う各結晶の粒界方位差を測定する。その測定結果から、粒界方位差15度以下の低角粒界を見つけ出し、その低角粒界の長さを割り出す。低角粒界長さ割り出しは、点状にスキャンした結果から換算して行われる。図1のイメージ図において、粗大結晶粒のなかに低角度結晶粒界が存在している状況が観察できる。

【0030】

図2は、例えば、前記図1に示す結晶組織のイメージ図における粒界方位差と粒界長さ分布との関係を示す図である。図2において、粒界方位差5度未満は、結晶方位の測定誤差を考慮して、粒界か否かの判断を行っていない。ここで、粒界方位差15度以下が低角粒界長さとして把握され、全方位差の合計が全粒界長さとして把握される。

【0031】

次に、対応粒界長さを、低角粒界長さの場合と同様に測定する。前述の通り、対応粒界は、共通する副格子を形成する原子数の逆数をΣ値として、Σ値が29以下のものを対応粒界としてその長さを測定する。

【0032】

上記で測定された低角粒界長さ、対応粒界長さおよび全粒界長さを用いて、上記(a)式により、低角粒界比率(%)が算出される。

【0033】

図3は、後述する実施例の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。同図に示すように、低角粒界比率4%以上で優れた耐粒界応力腐食割れ性を示し、4%未満では耐粒界応力腐食割れ性の劣化が見られる。したがって、本発明で対象とする結晶組織は、結晶粒界における低角粒界比率を4%以上にする必要がある。

【0034】

なお、本発明では、低角粒界比率をなるべく多くすれば耐応力腐食割れ性向上できることから、低角粒界比率の上限を定めない。

3. 製造方法

本発明の製造方法は、上記組成の合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率 R_d で 60% 以上にしている。冷間加工に際して、最終の冷間加工度を R_d で 60% 以上確保することによって、冷間加工後の結晶組織を低角粒界比率 4% 以上にすることができる。

【0035】

図4は、後述する実施例の結果に基づく最終の冷間加工度（ $R_d\%$ ）と低角粒界比率（%）との関係を示す図である。同図に示すように、最終の冷間加工度が R_d で 60% 以上になると、結晶中の低角粒界比率は 4% 以上を満足する。一方、冷間加工度が 60% 未満では、低角粒界比率も 4% 未満となる。図4に示す結果から、本発明の製造方法では、最終の冷間加工における加工度を R_d で 60% 以上にする必要がある。

【0036】

本発明の製造方法では、最終の冷間加工における加工度を規定している。これは、途中工程の冷間加工における加工度は、冷間加工後の結晶組織における低角粒界比率とは、何ら相関が見られないことによる。

【0037】

本発明で採用する冷間加工方法は、板材の場合には圧延加工であり、管材の場合には圧延加工または抽伸加工である。通常、冷間加工ままでは延性が低いため、冷間加工に際して、適宜、固溶化熱処理を施す。また、冷間加工を施した後に、固溶化熱処理を施せば、粒界の Cr 欠乏層をなくすことができるので、より耐食性の高い Ni 基合金を得ることができる。

【0038】

また、Alloy 690 等の Ni 基合金では固溶化熱処理を施した後に、粒界に炭化物を析出させるための熱処理を施すことができる。炭化物の析出は、粒界蓄積エネルギーの大きいランダムな粒界に起こり易く、その析出熱処理は、通常

700°C前後で行われる。このため、析出熱処理にともなってNi基合金の結晶構造は変化する事なく、結晶粒界における低角粒界の性質はそのまま保持される。

【0039】

【実施例】

本発明の製造方法の効果を、実施例に基づいて説明する。表1に示す3種類の化学組成のNi基合金（合金No. A、B、C）を真空溶解法で溶製し、鍛造後、熱間加工によって厚さ40mmの板材に圧延した。

【0040】

【表1】

表1

合金 No.	化 学 組 成 (質量%)						残部: Feおよび不純物		
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al
A	0.018	0.20	0.30	0.010	≤0.001	59.75	29.30	0.35	0.14
B	0.020	0.47	0.19	0.010	0.001	62.90	26.20	0.20	-
C	0.019	0.15	0.53	0.010	0.001	55.30	34.50	0.10	0.15

【0041】

引き続き、得られた板材に1回～3回の冷間加工（冷間圧延CR）および固溶化熱処理（MA）を施した。表2では冷間圧延での加工度としてRd（%）と固溶化熱処理での加熱温度（℃）を示している。

【0042】

最終の冷間加工後、耐食性の評価と低角粒界比率を測定した。まず、耐食性の評価は、板材からUバンド試験片を切り出して、定歪み法によるSCC試験を行った。試験条件は10%NaOH溶液に10%Fe₃O₄を添加し、Ar加圧脱気で、温度は350°C、試験時間は500hとした。SCC試験後、供試サンプルの断面を研磨し、エッチング後光学顕微鏡で観察して、最大割れ深さ（mm）を測定した。その結果を表2に示す。

【0043】

さらに、各供試サンプルについて低角粒界比率を測定した。測定方法は、SE

M-E B S P (Secondary Electron Microscopy-Electron Back Scattering Pattern) を用いて、Ni 基合金の圧延方向に平行な断面を 150 倍程度の倍率で観察して行った。

【0044】

この低角粒界比率（%）は、低角粒界は粒界方位差 5 度以上 15 度以下とし、対応粒界を Σ 値が 29 以下として、下記(a)式によって算出した。計算結果を表 2 に示す。

【0045】

$$\text{低角粒界比率} = (\text{低角粒界長さ}) / (\text{全粒界長さ} - \text{対応粒界長さ}) \times 100 \quad \dots \text{(a)}$$

【0046】

【表2】

表2

加工 No.	合金 No.	冷間加工 (C R)・固溶化熱処理 (M A)						測定結果		区分	
		初回処理		途中処理		最終処理		処理 回数 (回)	最大 割れ深さ (mm)		
		C R (Rd%)	M A (°C)	C R (Rd%)	M A (°C)	C R (Rd%)	M A (°C)				
1	A	-	-	-	-	90	1100	1	0.000	7.0	
2	B	20	900	20	900	80	900	3	0.009	7.2	
3	C	50	900	-	-	90	1200	2	0.085	7.6	
4	A	50	1100	-	-	90	1100	2	0.138	10.2	
5	B	50	1100	-	-	90	1100	2	0.150	9.6	
6	C	50	1100	-	-	90	1100	2	0.093	10.0	
7	A	50	1200	-	-	90	1100	2	0.054	8.4	
8	B	50	1200	-	-	90	1100	2	0.110	9.3	
9	C	50	1200	-	-	90	1100	2	0.020	8.5	
10	A	50	1100	-	-	60	1100	2	0.035	6.0	
11	A	50	1100	-	-	70	1100	2	0.066	4.7	
12	A	50	1100	-	-	80	1100	2	0.010	6.9	
13	A	50	900	-	-	*50	1200	2	0.500	*1.0	
14	B	50	1100	-	-	*30	1100	2	1.300	*0.0	
15	C	50	1100	-	-	*30	900	2	0.380	*1.4	
16	A	50	1200	-	-	*10	1100	2	1.220	*0.0	

注) -1 表中で*を付したものは、本発明の規定範囲外であることを示す。

【0047】

図3は、上記実施例の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。同図に示すように、低角粒界比率4%以上になると、SCC試験での最大割れ深さが0.200mm以下となり優れた耐応力腐食割れ性を示すのに対し、低角粒界比率4%未満では耐応力腐食割れ性に劣化が見られる。したがって、耐食性に優れるNi基合金を得るには、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上必要であることが分かる。

【0048】

図4は、上記実施例の結果に基づく最終の冷間加工度（R_d%）と低角粒界比率（%）との関係を示す図である。同図に示すように、最終の冷間加工度がR_dで60%以上になると、低角粒界比率は4%以上を満足し、冷間加工率が60%未満になると、低角粒界比率も4%未満になることが分かる。

【0049】

【発明の効果】

本発明のNi基合金によれば、合金の化学組成を限定するとともに、結晶粒界における低角粒界比率を4%以上に規定することによって、耐食性、特に耐IG SCC性に優れたものとなる。したがって、本発明の製造方法では、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材およびボルト等の構成部品に最適なNi基合金を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

結晶粒の結晶方位を測定した結晶組織を示すイメージ図である。

【図2】

前記図1に示す結晶組織のイメージ図における粒界方位差と粒界長さ分布との関係を示す図である。

【図3】

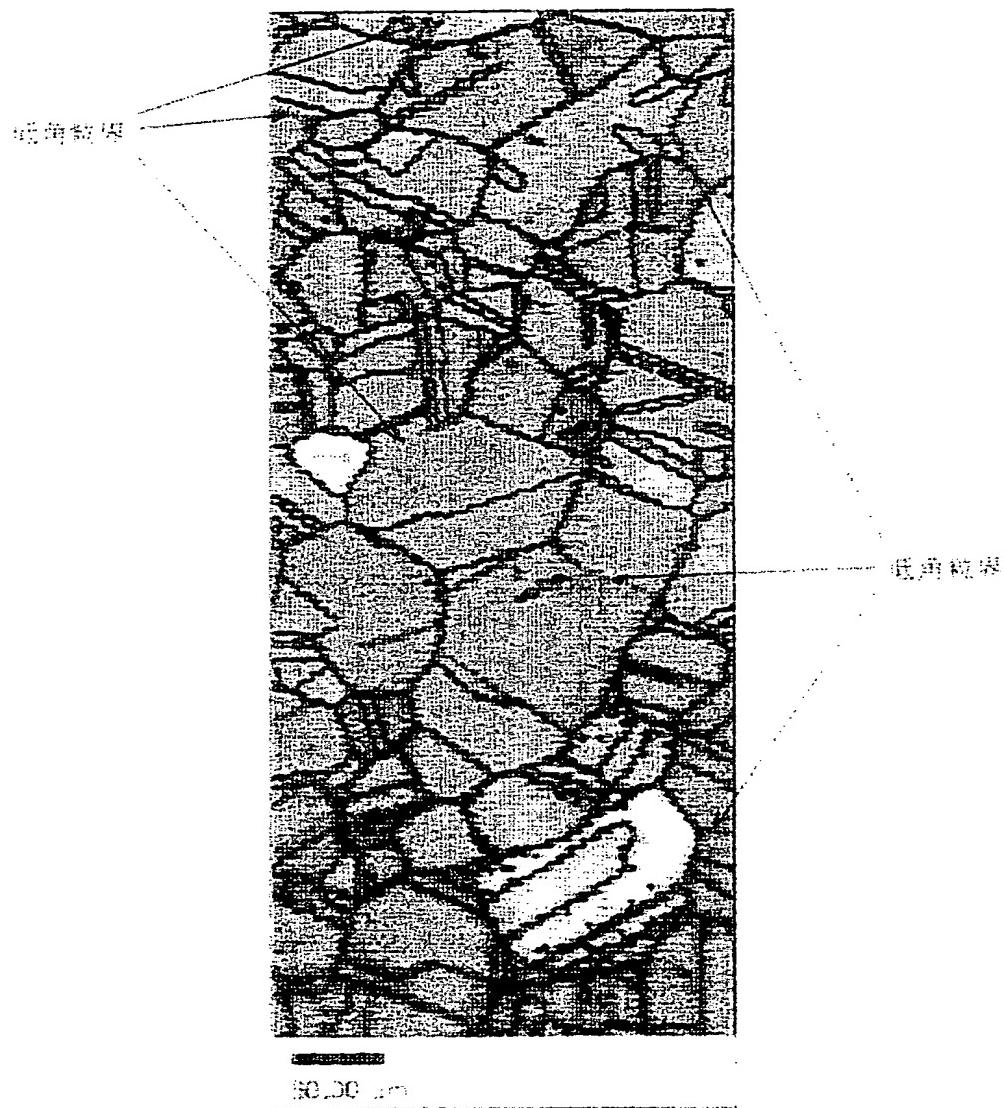
実施例の結果に基づく低角粒界比率（%）とSCC試験での最大割れ深さ（m）との関係を示す図である。

【図4】

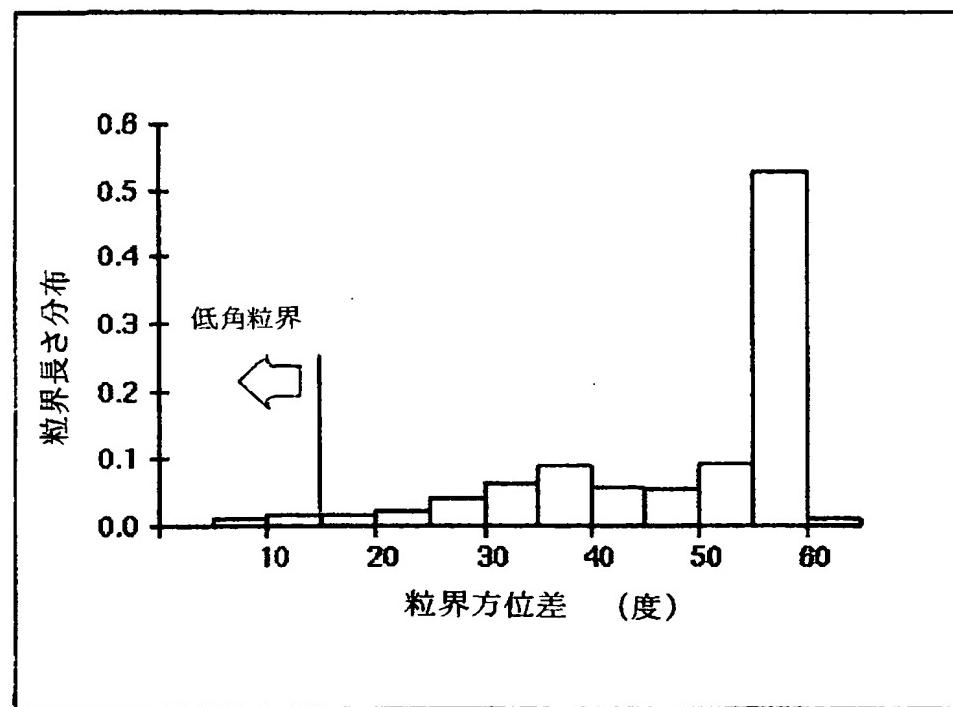
実施例の結果に基づく最終の冷間加工度（R_d%）と低角粒界比率（%）との関係を示す図である。

【書類名】 図面

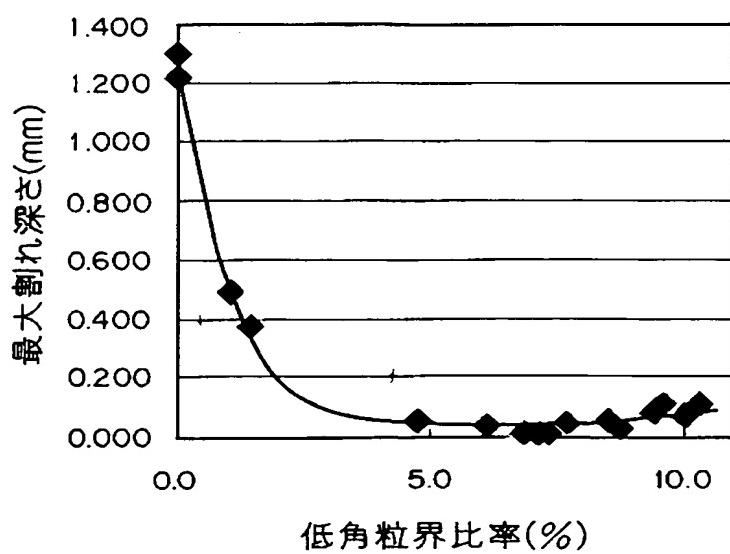
【図 1】



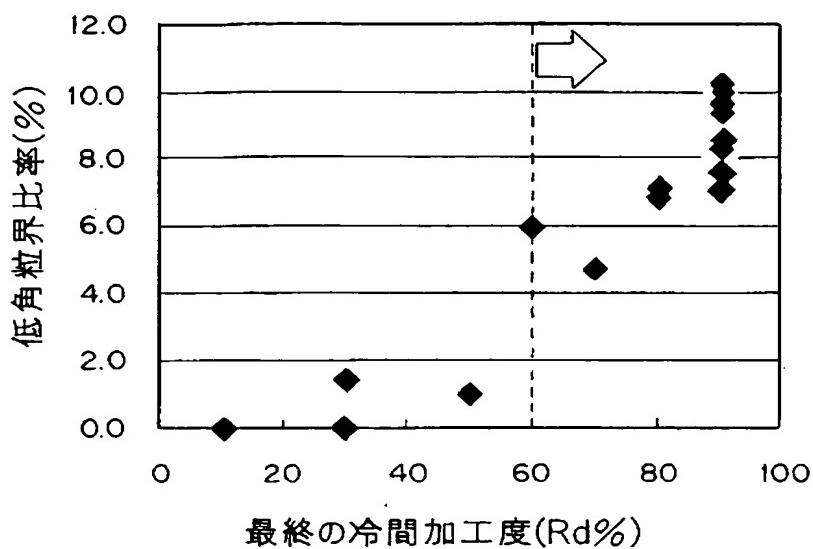
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材および構成部品に最適なNi基合金を提供する。

【解決手段】(1)質量%で、C:0.01~0.04%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上である結晶組織を有することを特徴とする耐食性に優れたニッケル基合金である。(2)上記組成の合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度をRdで60%以上とすることを特徴とするニッケル基合金の製造方法である。

【選択図】図3

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-374145
受付番号 50201961645
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月25日

次頁無

出証特2003-3102371

特願2002-374145

出願人履歴情報

識別番号 [000002118]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友金属工業株式会社